

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN04/001352

International filing date: 25 November 2004 (25.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN  
Number: 200310119498.5  
Filing date: 25 December 2003 (25.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 14 February 2005 (14.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003.12.25

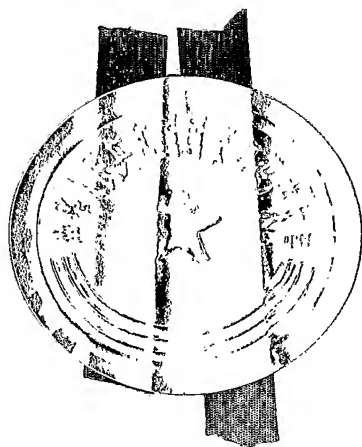
申 请 号： 2003101194985

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 一种低模量超弹性钛合金

申 请 人： 中国科学院金属研究所

发明人或设计人： 郝玉琳、李述军、杨锐



中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2004 年 12 月 8 日

# 权利要求书

1、一种低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金的化学成分为 20~35 wt.% Nb, 4~15 wt.% Zr, 余量为 Ti 和不可避免的杂质元素。

2、按照权利要求 1 所述低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金中，Nb 和 Zr 的总含量在 30~45 wt.%。

3、按照权利要求 1 或 2 所述低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金中，含有 Sn、Al、Fe 的至少一种作为强化元素，其总含量为 0.1~10 wt.%。

4、按照权利要求 3 所述低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金中，Zr 的含量为 2~12 wt.%。

5、按照权利要求 3 所述低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金中，Zr 和 Sn 总含量在 6 wt.%~15 wt.%之间。

6、按照权利要求 5 所述低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金中，Nb、Zr 和 Sn 的总含量在 30 wt.%~45 wt.%之间。

7、按照权利要求 1、2、4、5、6 之一所述低模量超弹性钛合金，其特征在于：一种低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金中，含有至少一种 C、N、O 无毒间隙元素，含量小于 0.5 wt.%。

8、按照权利要求 3 所述低模量超弹性钛合金，其特征在于：一种低模量超弹性钛合金，其特征在于：所述合金中，含有至少一种 C、N、O 无毒间隙元素，含量小于 0.5 wt.%。

9、一种权利要求 1~8 之一所述低模量超弹性钛合金的制备方法，包括真空熔炼、热处理步骤，其特征在于：所述热处理过程是，在 600°C~850°C 固溶处理 1 分钟~2 小时后快速冷却处理。

10、按照权利要求 9 所述低模量超弹性钛合金的制备方法，其特征在于：

5

所述固溶处理淬火后,在  $100^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$  时效处理 10 秒~30 分钟后快速冷却处理。

11、按照权利要求 9 所述低模量超弹性钛合金的制备方法,其特征在于:所述固溶处理淬火后,在  $450^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$  时效处理 30 分钟~24 小时后冷却处理。

# 说明书

## 一种低模量超弹性钛合金

### 技术领域:

本发明涉及超弹性低模量钛合金技术领域,特别是涉及医学应用的具有超弹性、低弹性模量和高人体相容性的 TiNbZrSn 合金。

### 背景技术:

钛合金具有高人体相容性、低密度、低弹性模量、高强度、耐人体体液腐蚀等优点,逐渐替代不锈钢和钴基合金而成为骨骼和牙齿等硬组织替代材料。目前广泛应用于临床医学的医用钛合金主要为 $\alpha+\beta$ 型 Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-7Nb,其弹性模量仅为不锈钢和钴基合金的一半,因而降低了植入体与骨骼模量差异大形成的屏蔽效应,减小骨组织被吸收和植入体断裂的风险。由于含有 Al 和 V 钛合金在长期植入人体后因磨损和腐蚀释放出具有细胞毒性和神经毒性的 Al 和 V 离子,美国和日本等发达国家在九十年代中期致力于开发具有更好人体相容性的 $\beta$ 型医用钛合金,如美国的 Ti-13Nb-13Zr、Ti-15Mo 和 Ti-35Nb-5Ta-7Zr 以及日本的 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、Ti-15Sn-4Nb-2Ta 和 Ti-15Zr-4Nb-4Ta 等合金。以上合金均为高强度低模量医用钛合金,其弹性模量在固溶处理条件下均大于 60 GPa,时效处理时弹性模量一般大于 80 GPa,主要应用于制备承受大载荷的植入体,如人工骨、骨关节、种植齿根和骨板。

对于 TiNbZr 系钛合金,目前已有多个关于低模量医用合金的专利申请,对 10~20 wt.%Nb 含量(美国专利号: 5,545,227、5,573,401、5,169,597)、35~50 wt.%Nb 含量(美国专利号: 5,169,597)和 Nb 和 Zr 含量小于 24 wt.% (美国专利号: 4,857,269)的三元合金进行专利保护。以上合金为低模量医用钛合金,未见超弹性等功能性性能的公开报道和专利申请。

TiNi 形状记忆合金具有优异的超弹性,利用其功能特性制备的医疗器件在

临床医学中广泛应用。由于 Ni 元素对部分人群会产生过敏反应和具有致癌性，从九十年代中期开始开发不含 Ni 元素的生物医用材料，如无 Ni 医用不锈钢。

钛合金的形状记忆效应最初由 C. Baker 在 Ti-35 wt.%Nb 合金中发现，并于 1972 年在 Metal Sci J 杂志公开报道。随后 T. W. Duerig 在 Ti-10V-2Fe-3Al 合金也发现形状记忆效应（1982 年）。由于发现的形状记忆效应只有在高温盐浸快速加热时才产生，且未发现研究合金具有超弹性，因此未对其进行深入研究。最近几年，日本科研人员发现钛合金具有超弹性，并对 Ti-V-Al、Ti-V-Ga 和 Ti-V-Ge（美国专利号：6319340）和 Ti-Mo-Al、Ti-Mo-Ga 和 Ti-Mo-Ge（美国专利申请号：20030188810）系超弹性合金进行专利申请；S. Hanada 对 TiNbSn 合金的形状记忆效应和超弹性进行公开报道（2001-2003 年）。

#### 发明内容：

本发明的目的是提供一种具有低模量、超弹性、形状记忆和高人体相容性的 TiNbZr 系钛合金，它具有良好的加工性能和耐腐蚀性能。同时对于特定化学成分的合金，在较宽的温度范围内具有良好的超弹性。利用该合金的低模量、超弹性、形状记忆效应和高人体相容性等特性，可以作为生物材料应用于临床医学；利用该合金的形状记忆效应和超弹性等特性，可以作为工业用功能材料。

本发明具体提供了一种 TiNbZr 系合金，化学成分为：20~35 wt.% Nb，4~15 wt.% Zr，余量为 Ti 和不可避免的杂质元素。

为保证发明合金在室温和人体温度条件下具有大于 2% 的超弹性，合金中 Nb 和 Zr 的含量在 30~45 wt.%，余量为 Ti 和不可避免的杂质元素。

为提高发明合金的强度和超弹性，合金中可以含有至少一种强化元素 Sn、Al 或 Fe，其含量为 0.1~10 wt.%，其它合金元素含量为：20~35 wt.% Nb，2~12 wt.% Zr，余量为 Ti 和不可避免的杂质元素。

对于发明的含 Sn 的 TiNbZr 系钛合金，在 -80°C~+100°C 之间温度范围内超

弹性大于 2%，合金中 Zr 和 Sn 总含量在 6 wt.% ~ 15 wt.% 之间，Nb、Zr 和 Sn 总含量在 30 wt.% ~ 45 wt.% 之间。

本发明提供 TiNbZr 系钛合金可以含有少量无毒间隙元素，如 C、N 和 O，其含量小于 0.5 wt.%。

本发明提供 TiNbZr 系钛合金，在 600°C~850°C 固溶处理 1 分钟~2 小时后快速冷却处理。

本发明提供 TiNbZr 系钛合金，可以在 600°C~850°C 固溶处理淬火后，在 100°C~600°C 时效处理 10 秒~30 分钟后快速冷却处理，提高合金超弹性性能。

本发明提供 TiNbZr 系钛合金，可以在 600°C~850°C 固溶处理淬火后，在 450°C~600°C 时效处理 30 分钟~24 小时后冷却处理，提高合金强度。

本发明提供钛合金具有低模量、超弹性、形状记忆效应和高人体相容性，可广泛应用于如下领域：利用其超弹性特征制备临床医学用器件，如血管支架、牙齿矫形丝和眼镜框；利用低弹性模量特征制备临床医学用器件，如人工骨、骨关节、种植齿根和骨板；利用其形状记忆效应制备临床医学和工业用器件，如驱动丝。

#### 附图说明：

图 1：由 $\beta$ 和 $\alpha'$ 两相组成 TiNbZrSn 合金 X 射线衍射谱；

图 2：TiNbZrSn 合金循环加载拉伸曲线。

#### 具体实施方式：

##### 实施例 1

选择表 1 中扩散偶中所需合金，利磁搅拌真空非自耗电弧炉熔炼。为保证合金成分均匀，翻转钮扣锭，反复熔炼三次。钮扣锭在 950°C 锻造成 10 mm×10mm 短棒，线切割成 20×6×4 mm 试样。试样经砂纸打磨和抛光处理，利用真空热处理炉，在 1000°C 加压保温 4 小时，进行扩散焊连接。连接的试样放置真

空高温热处理炉中，在 1300°C 条件下保温大于 50 小时，制备出扩散层厚度超过 5 mm 的成分梯度材料。

### 实施例 2

将制备的扩散偶砂纸打磨和电解抛光后，利用纳米压痕仪研究加载-卸载过程中的弹性恢复、弹性模量和硬度，确定具有超弹性合金的成分范围。

### 实施例 3

选择表 2 中合金，利用磁搅拌用真空非自耗电弧炉熔炼。为保证合金成分均匀，翻转钮扣锭，反复熔炼三次。钮扣锭在 950°C 锻造成 10 mm×10 mm 短棒，封装在真空石英管中，在 850°C 经 30 分钟固容处理，将石英管取出击碎后投入水中。

### 实施例 4

对于实施例 3 中合金，利用差热分析方法，以 10°C/分钟的加热和冷却速度，在±150°C 范围内测量合金的马氏体和奥氏体转变温度。分析测量结果，得出 1 wt.% Nb、Zr 和 Sn 分别降低马氏体转变温度约 17.6 °C、41.2 °C 和 40.9 °C(表 3)。

### 实施例 5

对于实施例 3 中合金，经砂纸打磨和腐刻液腐蚀应力层后，利用 X 射线衍射分析仪，采用  $2\theta/\theta$  连动方法，在  $2\theta=30\sim90^\circ\text{C}$  范围内，扫描速度为 1°C/分钟条件下测量合金的衍射谱，分析合金中的相组成和各相的晶格常数。图 1 为  $\beta$  和  $\alpha''$  两相组成 TiNbZrSn 合金的 X 射线衍射谱。

### 实施例 6

对于固容处理合金，加工成工作段为  $\phi 3\text{ mm}\times 15\text{ mm}$  的拉伸测试样品，在  $1\times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$  的拉伸速率下进行循环加载测试。为保证超弹性测试的准确性，采用应变仪记录应力-应变曲线，从中确定合金的超弹性。图 2 为合金在室温的循环加载测试曲线，显示合金的杨氏模量小于 50 GPa，超弹性大于 2.5%。



表 1 TiNbZr / TiNbZr 和 TiNbSn / TiNbSn 扩散偶成分

Ti-20Nb-2Zr/Ti-35Nb-2Zr	Ti-20Nb-5Zr/Ti-35Nb-5Zr	Ti-20Nb-8Zr/Ti-35Nb-8Zr
Ti-20Nb-2Sn/Ti-35Nb-2Sn	Ti-20Nb-5Sn/Ti-35Nb-5Sn	Ti-20Nb-8Sn/Ti-35Nb-8Sn

表 2 TiNbZrSn 合金的合金成分

	20Nb	22Nb	24Nb	26Nb	28	32
2Zr-7.5Sn	√	√	√	√	√	√
4Zr-7.5Sn	√	√	√	√	×	√
8Zr-7.5Sn	√	√	×	×	×	×
4Zr-3.5Sn	√	√	√	√	√	√
4Zr-11.5Sn	√	√	√	×	×	×
8Zr-2Sn	×	√	√	√	×	×
6Zr-2Sn	×	×	×	√	√	√

表 3 合金元素对合金 $\alpha'$ 马氏体相相转变温度的影响

	1 wt.% Nb	1 wt.% Zr	1 wt.% Sn
相转变温度	-17.6 °C	-41.2 °C	-40.9 °C

# 说明书附图

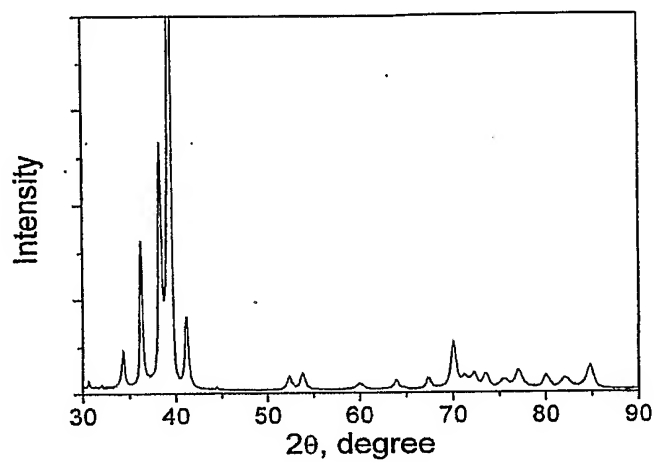


图 1:

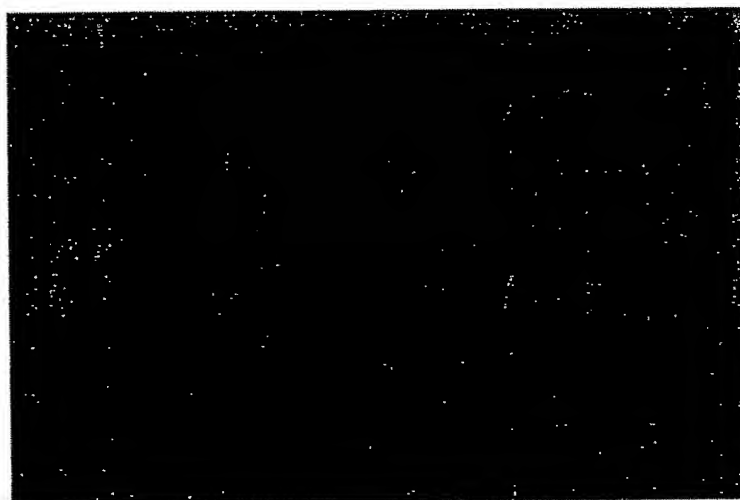


图 2